

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 4月27日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-131579

出 願 人

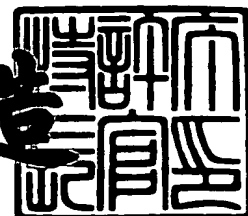
Applicant(s):

横浜ゴム株式会社

2001年 5月31日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3049351

【書類名】 特許願

【整理番号】 YG2000388

【提出日】 平成13年 4月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 23/26

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚  
製造所内

【氏名】 知野 圭介

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚  
製造所内

【氏名】 芦浦 誠

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚  
製造所内

【氏名】 川面 哲司

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚  
製造所内

【氏名】 井川 勝弘

【特許出願人】

【識別番号】 000006714

【氏名又は名称】 横浜ゴム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100080159

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 望稔

【電話番号】 3864-4498

【選任した代理人】

【識別番号】 100090217

【弁理士】

【氏名又は名称】 三和 晴子

【電話番号】 3864-4498

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-196213

【出願日】 平成12年 6月29日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006910

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710081

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱可塑性ポリマー

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カルボニル含有基と含窒素 5 員環状複素環含有基とを側鎖に有する熱可塑性ポリマー。

【請求項 2】

ジエン部分が 5 m o l % 以下のエラストマーを主鎖とし、カルボニル含有基と含窒素複素環含有基とを側鎖に有し、主鎖部分 1 0 0 m o l % に対して、側鎖部分を 0. 1 ~ 5 0 m o l % の割合で有する熱可塑性ポリマー。

【請求項 3】

エチレン-プロピレン共重合体 (E P M)、エチレン-ブテン共重合体 (E B M) またはエチレン-プロピレン-ジエン共重合体 (E P D M) を主鎖とし、カルボニル含有基と含窒素複素環含有基とを側鎖に有し、主鎖部分 1 0 0 m o l % に対して、側鎖部分を 0. 1 ~ 5 0 m o l % の割合で有する熱可塑性ポリマー。

【請求項 4】

ブチルゴムまたはハロゲン化ブチルゴムを主鎖とし、カルボニル含有基と含窒素複素環含有基とを側鎖に有し、主鎖部分 1 0 0 m o l % に対して、側鎖部分を 0. 1 ~ 5 0 m o l % の割合で有する熱可塑性ポリマー。

【請求項 5】

前記含窒素複素環が 5 員環または 6 員環である請求項 2 ~ 4 のいずれかに記載の熱可塑性ポリマー。

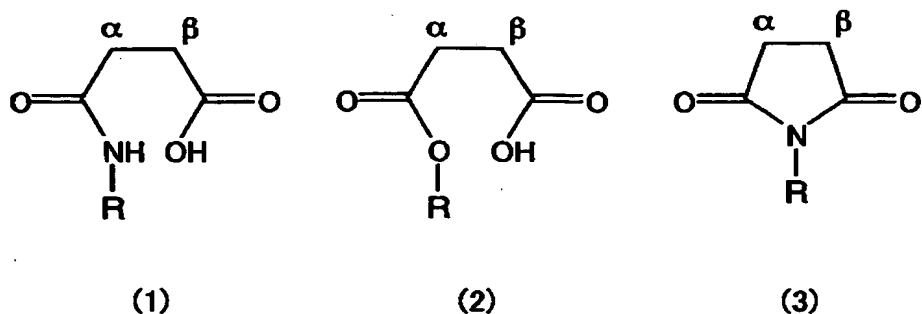
【請求項 6】

前記カルボニル含有基がアミド、エステル、イミドおよびカルボキシル基から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の熱可塑性ポリマー。

【請求項 7】

前記側鎖は、 $\alpha$  位または  $\beta$  位で主鎖に結合する式 (1)、(2)、(3) の少なくとも 1 種である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の熱可塑性ポリマー。

【化 1】



ここで、Rは含窒素複素環を表す。

【請求項 8】

前記含窒素複素環が 5 員環、または 6 員環である請求項 7 に記載の熱可塑性ポリマー。

【請求項 9】

前記熱可塑性ポリマーのガラス転移点 ( $T_g$ ) が  $25^{\circ}\text{C}$  以下である請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の熱可塑性ポリマー。

【請求項 10】

環状酸無水物基を側鎖に有するポリマーと、含窒素複素環化合物とを、前記含窒素複素環化合物が前記環状酸無水物基と化学的に結合しうる温度にて反応させる、請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の熱可塑性ポリマーの製造方法。

【請求項 11】

請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の熱可塑性ポリマーを含有するゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、温度変化により架橋形成および架橋解離を繰り返し再現しうる熱可塑性ポリマー、その製造方法、およびそれを用いた組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年環境保護や省資源等の立場から使用済み材料の再利用が望まれている。加硫ゴムは、高分子物質と加硫剤とが共有結合した安定な三次元網目構造を有し、

非常に高い強度を示すが、強い共有結合架橋のために再成形が難しい。一方、熱可塑性エラストマーは、物理的架橋を利用するものであり、予備成形などを含む煩雑な加硫・成形工程を必要とせずに、加熱溶融により容易に成形加工することができる。

このような熱可塑性ポリマーの典型例としては、樹脂成分とゴム成分とを含み、常温では微結晶樹脂成分が三次元網目構造の架橋点の役割を果たすハードセグメントとなり、ゴム成分（ソフトセグメント）の塑性変形を阻止し、昇温により樹脂成分の軟化あるいは融解により塑性変形する熱可塑性エラストマーが知られている。しかし、このような熱可塑性エラストマーでは、樹脂成分を含んでいるためゴム弾性が低下しやすい。そのため、樹脂成分を含まずに熱可塑性が付与できる材料が求められている。

#### 【 0 0 0 3 】

かかる課題に対し、本発明者らは先に、水素結合を形成しうる反応部位を有するエラストマーと、このエラストマーの反応部位と水素結合を形成しうる反応部位を有する化合物とを含有するエラストマー組成物が、水素結合を利用して温度変化により架橋形成と架橋解離とを繰り返すことができることを開示した（特開平 1 1 - 2 0 9 5 2 4 号公報）。該エラストマー組成物は、変性を受けていないオレフィン系樹脂などの熱可塑性樹脂の成形温度で十分に溶融流動性を示すことができ、低温では架橋形成により優れた破断強度などの機械的強度を有し、温度変化により架橋形成および架橋解離（軟化）を繰り返し再現できる。

このような特性を有する熱可塑性エラストマーは、その産業上の利用価値、および環境保護上の価値は極めて高く、さらに高い架橋強度が得られるとともに、架橋形成および架橋解離を繰り返しても物性変化のない、リサイクル性に優れた材料が期待されている。

#### 【 0 0 0 4 】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、通常熱可塑性樹脂の成形温度で十分に溶融流動性を示すとともに、常温では安定な架橋構造を形成し、ゴム弾性を有しており、温度変化により硬化および流動化を繰り返し再現しうる熱可塑性ポリマーを提供することを目的と

する。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、かかる課題を解決するために鋭意検討した結果、エラストマー性ポリマーを主鎖とし、その側鎖に、カルボニル含有基と含窒素5員環状複素環含有基とを有することにより、架橋時の引張強度が非常に高く、かつゴム弾性を有しており、120℃程度で容易に軟化することができ、しかも架橋形成および架橋解離を繰り返し行っても物性が低下せず、リサイクル性を付与できることを見出した。また、エラストマー性ポリマーとしてジエン部分が5m o 1%以下のエラストマー性ポリマー、例えばEPM、EBMまたはEPDM、あるいはブチルゴムまたはハロゲン化ブチルゴムを用い、側鎖に特定の割合でカルボニル含有基と含窒素複素環含有基とを有していれば、該環状複素環含有基の環員数に関わらず、5員環状でなくても、優れた機械的強度、およびリサイクル性を付与できることを見出した。なお、ここでのm o 1%とは、ポリマーを形成しているモノマーユニットを基準とした値で示す。

#### 【0006】

すなわち、本発明の第一の態様は、カルボニル含有基と含窒素5員環状複素環含有基とを側鎖に有する熱可塑性ポリマーである。

本発明の第二の態様は、ジエン部分が5m o 1%以下のエラストマーを主鎖とし、カルボニル含有基と含窒素複素環含有基とを側鎖に有し、主鎖部分100m o 1%に対して、側鎖部分を0.1～50m o 1%の割合で有する熱可塑性ポリマーである。

本発明の第三の態様は、エチレン-プロピレン共重合体(EPM)、エチレン-ブテン共重合体(EBM)またはエチレン-プロピレン-ジエン共重合体(EPDM)を主鎖とし、カルボニル含有基と含窒素複素環含有基とを側鎖に有し、主鎖部分100m o 1%に対して、側鎖部分を0.1～50m o 1%の割合で有する熱可塑性ポリマーである。

また、本発明の第四の態様は、ブチルゴムまたはハロゲン化ブチルゴムを主鎖とし、カルボニル含有基と含窒素複素環含有基とを側鎖に有し、主鎖部分100

mol%に対して、側鎖部分を0.1～50mol%の割合で有する熱可塑性ポリマーである。

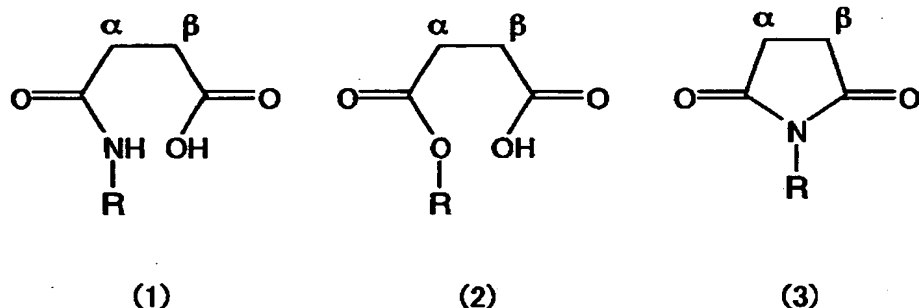
上記第二、第三、第四の態様において、前記含窒素複素環が5員環または6員環であることが好ましい。

上記第一、第二、第三、第四の態様において、前記カルボニル含有基がアミド、エステル、イミドおよびカルボキシル基から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

また、前記側鎖は、 $\alpha$ 位または $\beta$ 位で主鎖に結合するに式(1)、(2)、(3)の少なくとも1種を有することが好ましい。

【0007】

【化2】



ここで、Rは含窒素5員環状複素環を表す。

さらに、上記第一、第二、第三、第四の態様において、前記熱可塑性ポリマーのガラス転移点( $T_g$ )は25℃以下であることが好ましい。

また本発明は、環状酸無水物基を側鎖に有するポリマーと、含窒素5員環状複素環化合物とを、前記含窒素5員環状複素環化合物が前記環状酸無水物基と化学的に結合しうる温度にて反応させる、第一の態様にかかる熱可塑性ポリマーの製造方法を提供する。また、第二、第三、第四の態様にかかる熱可塑性ポリマーの製造方法では、含窒素複素環化合物を環状酸無水物基を側鎖に有するポリマーである、それぞれ、ジエン部分が5mol%以下のエラストマー、EPM、EBMまたはEPDM、ブチルゴムまたはハロゲン化ブチルゴムと、含窒素複素環化合物が環状酸無水物基と化学的に結合しうる温度にて反応させる。

また本発明は、第一、第二、第三、第四の態様にかかる熱可塑性ポリマーを含



有するゴム組成物を提供する。

【 0 0 0 8 】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明を具体的に説明する。

<第一の態様>

本発明の第一の態様にかかる熱可塑性ポリマーは、カルボニル含有基と含窒素 5 員環状複素環含有基とを側鎖に有することを特徴とする。

第一の態様にかかる熱可塑性ポリマーの主鎖となるエラストマー性ポリマーは、一般的に加硫（架橋、硬化）用ゴム弾性材料として公知の天然高分子または合成高分子である。このようなエラストマー性ポリマーとしては、具体的にたとえば天然ゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、1，2-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ニトリルゴム、クロロプレンゴムなどのジエン系ゴム、ブチルゴム、エチレン-プロピレン系ゴム（EPDM、EPM）、エチレン-ブテンゴム（EBM）、クロロスルホン化ポリエチレン、アクリルゴム、フッ素ゴムなどのオレフィン系ゴム、エピクロロヒドリンゴム、多硫化ゴム、シリコーンゴム、ウレタンゴムなどを挙げることができる。

また、樹脂成分を含む熱可塑性エラストマーであってもよく、たとえば水添されていてもよいポリスチレン系エラストマー性ポリマー（SBS、SIS、SEBS）、ポリオレフィン系エラストマー性ポリマー、ポリ塩化ビニル系エラストマー性ポリマー、ポリウレタン系エラストマー性ポリマー、ポリエステル系エラストマー性ポリマーまたはポリアミド系エラストマー性ポリマーなどであってもよい。

【 0 0 0 9 】

上記のようなエラストマー性ポリマーは、液状または固体状のいずれであってもよい。またその分子量は特に限定されず、使用目的、架橋密度などに応じて適宜選択することができるが、熱可塑性ポリマーを製造する際の利便性、および熱可塑性ポリマー加熱（脱架橋）時の流動性から液状ゴムであることが好ましい。また液状を示すような分子量であることが好ましく、たとえばイソプレンゴム、ブタジエンゴムなどのジエン系ゴムでは重量平均分子量が 1，000～10 万で

あることが好ましく、1, 0 0 0 ~ 5 万程度が特に好ましい。一方強度を重視する場合は固体ゴムであることが特に好ましく、たとえばイソプレンゴム、ブタジエンゴムなどのジエン系ゴムでは、重量平均分子量が1 0 万 ~ 2 0 0 万であることが好ましく、5 0 万 ~ 1 5 0 万が特に好ましい。

## 【 0 0 1 0 】

本発明の熱可塑性ポリマーは、上記のようなエラストマー性ポリマーの側鎖にカルボニル含有基と含窒素5員環状複素環含有基とを導入したものである。

上記カルボニル含有基としては、たとえばアミド、エステル、イミドおよびカルボキシル基などが挙げられる。このような基を導入しうる化合物としては特に限定されず、たとえばカルボン酸化合物およびその誘導体などが挙げられる。

カルボン酸化合物としては、飽和または不飽和の炭化水素基を有する有機酸が挙げられ、炭化水素基は、脂肪族、脂環族、芳香族カルボン酸などいずれであってもよい。またカルボン酸誘導体としてはカルボン酸無水物、エステル、ケトン、アミノ酸、アミド類、イミド類、チオカルボン酸（メルカプト基含有カルボン酸）などが挙げられる。

## 【 0 0 1 1 】

具体的には、マロン酸、マレイン酸、スクシン酸、グルタル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、p-フェニレンジ酢酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-アミノ安息香酸、メルカプト酢酸などのカルボン酸および置換基含有カルボン酸、

無水コハク酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水フタル酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸などの酸無水物、

マレイン酸エステル、マロン酸エステル、スクシン酸エステル、グルタル酸エステル、酢酸エチルなどの脂肪族エステル、フタル酸エステル、イソフタル酸エステル、テレフタル酸エステル、エチル-m-アミノベンゾエート、メチル-p-ヒドロキシベンゾエートなどの芳香族エステル、

キノン、アントラキノン、ナフトキノンなどのケトン、

グリシン、トリシン、ピシン、アラニン、バリン、ロイシン、セリン、スレオニン、リジン、アスパラギン酸、グルタミン酸、システイン、メチオニン、プロ

リン、N-(p-アミノベンゾイル)- $\beta$ -アラニンなどのアミノ酸、

マレインアミド、マレインアミド酸(マレインモノアミド)、コハク酸モノアミド、5-ヒドロキシバレルアミド、N-アセチルエタノールアミン、N, N'-ヘキサメチレンビス(アセトアミド)、マロンアミド、シクロセリン、4-アセトアミドフェノール、p-アセトアミド安息香酸などのアミド類、

マレインイミド、スクシンイミドなどのイミド類が挙げられる。

これらのうちでも、本発明のカルボニル含有基としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水フタル酸などの環状酸無水物から導かれることが好ましく、特に無水マレイン酸から導かれることがより好ましい。

#### 【0012】

また、本発明の第一の態様にかかる含窒素5員環状複素環含有基は、複素環内に窒素原子を含むものであれば特に限定されず、複素環内に窒素原子以外の他のヘテロ原子、たとえば硫黄原子、酸素原子、リン原子などを有していてもよい。また上記複素環は置換基を有していてもよく、置換基としては、メチル基、エチル基、(イソ)プロピル基、ヘキシル基などのアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、(イソ)プロポキシ基などのアルコキシ基、フッ素、ヨウ素、塩素などのハロゲン原子からなる基、シアノ基、アミノ基、芳香族炭化水素基、エステル基、エーテル基、アシル基、チオエーテル基などが挙げられ、これらの組合せであってもよい。これらの置換位置は特に限定されず、また置換基数も限定されない。また、上記複素環は、芳香族性を有していても、有していなくてもよいが、芳香族性を有していると架橋時の引張強度がより高まるので好ましい。

また、上記含窒素5員環状複素環含有基は、上記含窒素5員環状複素環が主鎖と直接共有結合することにより結合していてもよいが、上記複素環と主鎖を構成するエラストマー性ポリマーとの間に結合基を有しているのが好ましく、該結合基を介して主鎖と化学的に結合(共有結合)しているのが好ましい。このような結合基としては、アミド基、メチレン基、エチレン基、エステル基などが好ましく挙げられ、これらのうちでも、アミド基が相補的な水素結合を形成するため好ましい。なお、上記含窒素5員環状複素環と、上記結合基との結合位置は特に限定されず、上記複素環と結合基とが結合していてもよく、上記複素環の有する置

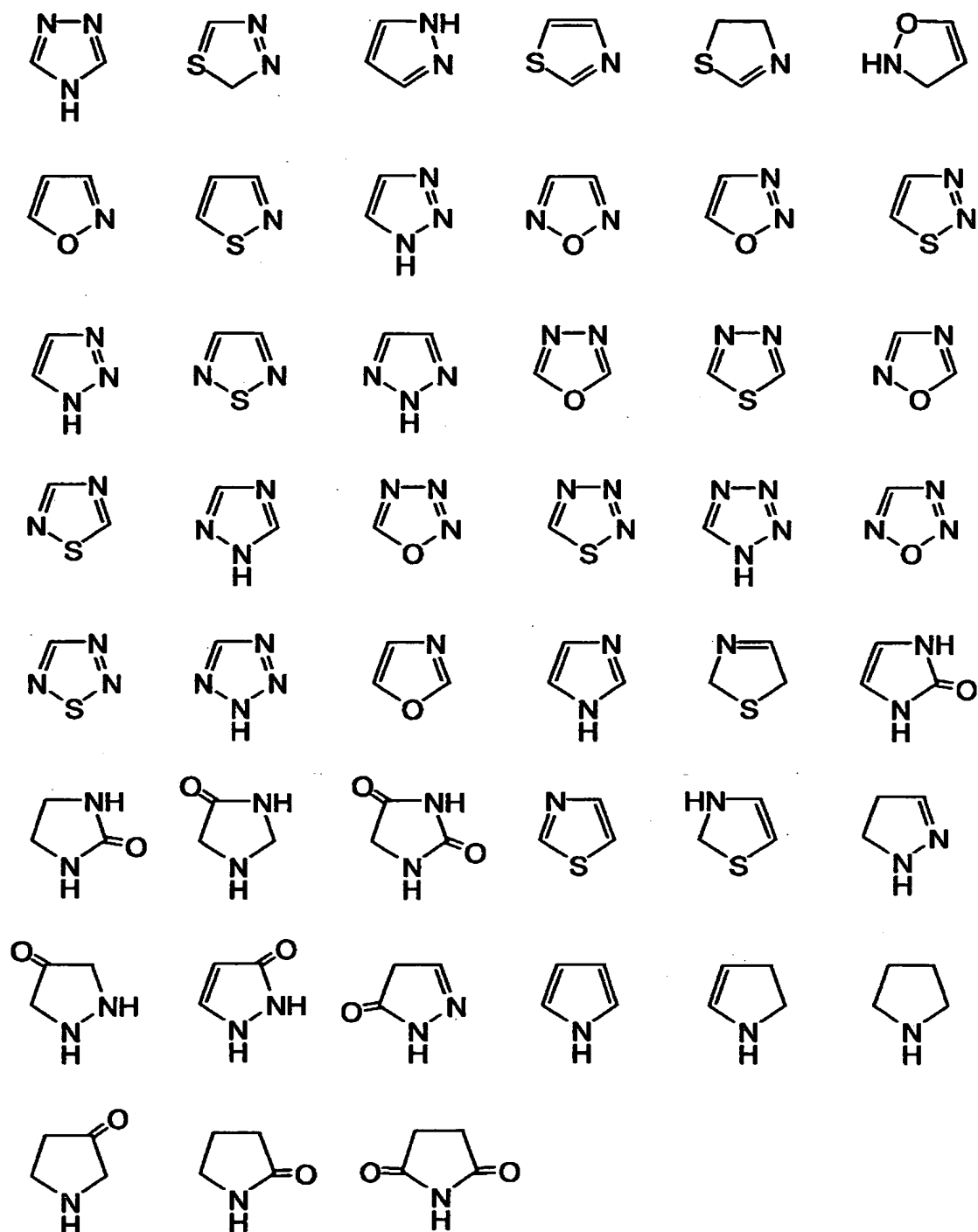
換基と結合基とが結合していてもよい。含窒素 5 員環状複素環の 3、4 位で結合すると、2 位で結合するものが分子内で水素結合するのに対して、分子間で水素結合するので硬化物の機械的特性が高く好ましい。3 位が特に好ましい。また、複素環中の窒素原子の数は 2 以上が好ましく、3 が特に好ましい。特には、主鎖との介在基がアミド基で窒素の数が 3 である含窒素 5 員環状複素環の 3、4 位で結合するのが好ましい。

【0 0 1 3】

本発明の含窒素 5 員環状複素環の代表例としては、下記の化合物が好ましく例示される。これらは種々の置換基を有していてもよいし、水素付加あるいは脱離されたものであってもよい。

【0 0 1 4】

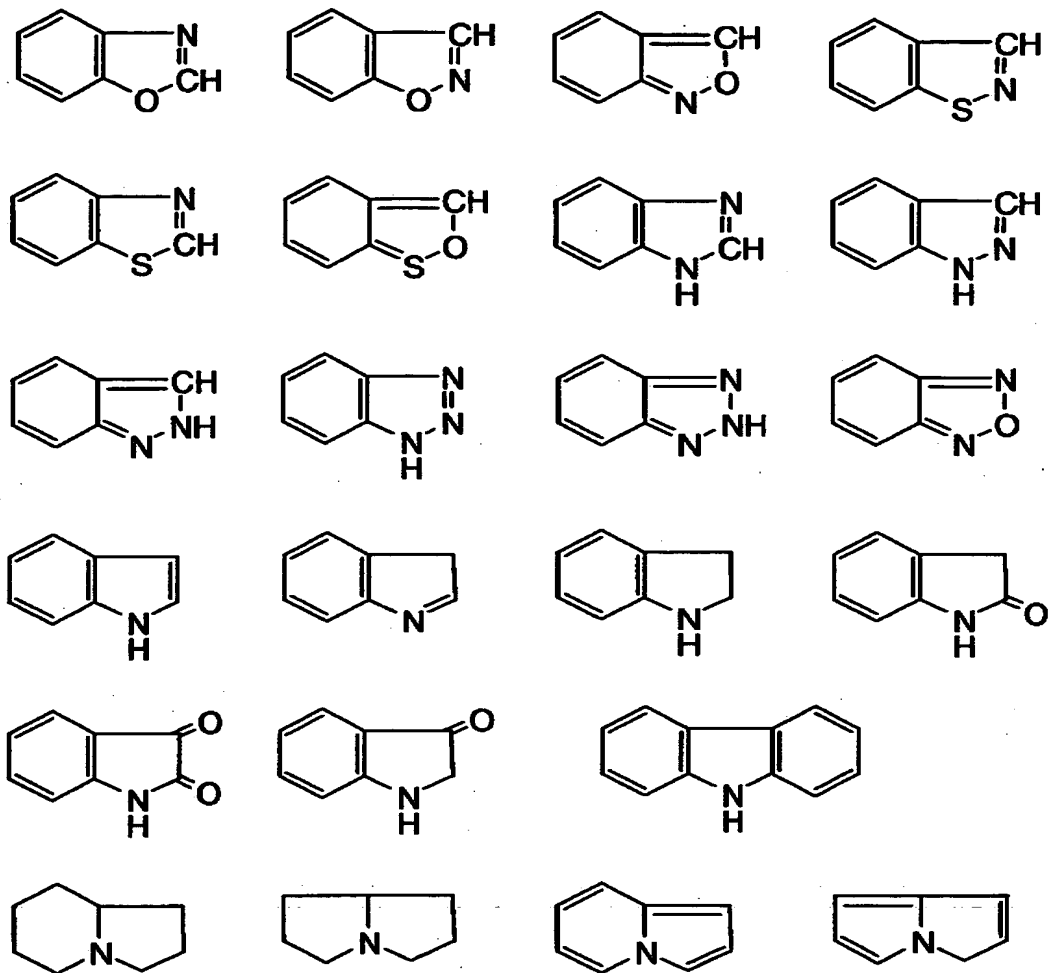
【化 3】



また、上記単環複素環にベンゼン環が縮合したものや、上記単環複素環同士が縮合したものも用いることができ、たとえば下記の縮合環が挙げられる。

【0015】

## 【化 4】



## 【0016】

本発明の含窒素5員環状複素環含有基は、上記含窒素5員環状複素環と、主鎖を構成するエラストマー性ポリマーと共有結合しうる基とを含む、含窒素5員環状複素環化合物により導入される。このような基としては、たとえばアミノ基、水酸基、カルボキシル基、チオール基またはスルフィド基などが挙げられる。

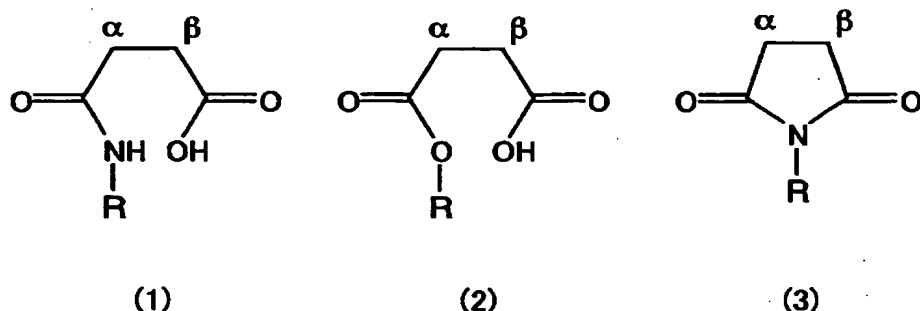
## 【0017】

本発明の第一の態様にかかる熱可塑性ポリマーは、上記のようなカルボニル含有基と、含窒素5員環状含有基とを側鎖に有する熱可塑性ポリマーである。これらの基は、上記エラストマー性ポリマーの側鎖に共有結合しており、これらは互いに独立の側鎖として主鎖に結合していてもよく、またカルボニル基と、含窒素5員環状含有基とを同一側鎖に分岐状に有していてもよい。特に合成上の観点か

らは、同一側鎖に有していることが好ましく、たとえば下記式(1)、(2)、(3)に示す構造を有するものが挙げられる。

【0018】

【化5】



ここで、Rは含窒素5員環状複素環を表し、上記例示した5員環状複素環が挙げられる。

上記式(1)～(3)に示す構造は、式中の $\alpha$ 位または $\beta$ 位で、上記エラストマー性ポリマーと結合するのが好ましい。

【0019】

これらの基で構成される側鎖部分は、主鎖部分100mol%に対して、0.1～50mol%の割合で有していることが好ましく、1～15mol%の割合で有していることがより好ましい。この割合は、主鎖部分がイソプレンゴムである場合には、イソプレンモノマー単位モル当り、側鎖部分の導入されたモノマーが、0.1～35mol%程度であるのが好ましい。この範囲内であれば、分子間あるいは分子内でこれらの側鎖の相互作用のバランスがよく、上記熱可塑性ポリマーは、架橋時の引張強度が非常に高く、かつゴム弾性を有したものとなる。この熱可塑性ポリマーは、120℃以上に加熱することにより三次元の架橋構造が解離し、流動性が付与される。側鎖同士の相互作用が弱まるためであると考えられる。主鎖部分100mol%に対する側鎖部分の割合は、0.1mol%未満では架橋時の強度が充分でなく、50mol%を超えるとゴム弾性が失われるため好ましくない。

カルボニル含有基と、含窒素5員環状含有基との割合は特に限定されないが、2:1であると相補的な相互作用を形成しやすくなるため好ましい。

また、本発明の第一の態様にかかる熱可塑性ポリマーは、常温で所望のゴム弾性を得たい場合は、そのガラス転移点が 2 5℃以下であるのが好ましい。

#### 【 0 0 2 0 】

本発明の第一の態様にかかる熱可塑性ポリマーの製造方法は特に限定されず、通常の方法により合成することができる。

本発明の第一の態様にかかる熱可塑性ポリマーのうちでも、カルボニル含有基と含窒素 5 員環状複素環含有基とを同一側鎖に有するものは、たとえばカルボニル含有基で変成されたエラストマー性ポリマーを、含窒素 5 員環状複素環含有基を導入しうる化合物と反応させて、該カルボニル含有基と、該含窒素 5 員環状複素環含有基とを共有結合させることにより得られる。

カルボニル含有基で変成されたエラストマー性ポリマーは、たとえばブタジエンゴムなどのジエン系ゴムと、無水マレイン酸あるいはメルカプト酢酸を含むトルエン溶液を、室温であるいは加熱下で窒素雰囲気下、5 時間攪拌し、反応混合物をメタノールに沈殿させ、減圧乾燥することにより得られる。

このような変性エラストマー性ポリマーとしては、市販品を利用することもでき、たとえば L I R - 4 0 3 A (クラレ社製)、L I R - 4 1 0 A (クラレ社試作品) などの無水マレイン酸変性イソプレンゴム、L I R - 4 1 0 (クラレ社製) などのカルボキシル変性イソプレンゴム、クライナック 1 1 0、- 2 2 1、- 2 3 1 (ポリサー社製) などのカルボキシル変性ニトリルゴム、C P I B (日石化学社製)、H R P I B (日石化学ラボ試作品) などのカルボキシル変性ポリブテン、ニユクレル (三井デュボンポリケミカル社製)、ユカロン (三菱化学社製) などを挙げることができる。

また、予めカルボニル含有基と含窒素 5 員環状複素環含有基とを導入しうる化合物同士を結合させた後、エラストマー性ポリマーの側鎖に結合させることもできる。

#### 【 0 0 2 1 】

また、カルボニル含有基と含窒素 5 員環状複素環含有基とを、それぞれ独立して側鎖に有する熱可塑性ポリマーを合成する場合には、エラストマー性ポリマーの製造時に、該ポリマーの主鎖を形成しうるモノマーと、上記基を導入しうる共



重合モノマーとを共重合させて、上記熱可塑性ポリマーを直接製造してもよく、予め重合などにより主鎖（エラストマー性ポリマー）を形成し、次いで、上記基を導入しうる化合物でグラフト変性してもよい。

上記の各製造方法においては、エラストマー性ポリマーの側鎖の各基は、独立に結合しているか、あるいは互いに結合したものであるかは、NMR、IRスペクトルなどの通常用いられる分析手段により確認することができる。

#### 【0022】

本発明の第一の態様では、上記のうちでも予め形成されたエラストマー性ポリマーの同一側鎖にカルボニル含有基と含窒素5員環状複素環含有基とが結合していることが好ましく、特に環状酸無水物を側鎖に有する変性エラストマー性ポリマーと、含窒素5員環状複素環化合物とを、含窒素5員環状複素環化合物が環状酸無水物基と化学結合（たとえば共有結合、イオン結合）しうる温度にて反応させることにより結合させることが好ましい。（この反応により酸無水物は開環する。）含窒素5員環状複素環化合物が環状酸無水物基と化学結合しうる温度は、化合物の種類によっても異なるが、通常室温から200℃程度である。反応時間は通常3～5時間程度である。

#### 【0023】

次に、本発明の第二の態様について説明する。

本発明の第二の態様は、ジエン部分が5mol%以下のエラストマーを主鎖とし、カルボニル含有基と含窒素複素環含有基とを側鎖に有し、主鎖部分100mol%に対して、側鎖部分を0.1～50mol%の割合で有する熱可塑性ポリマーである。ジエン部分が5mol%以下のエラストマーを主鎖とする本発明の第二の態様の熱可塑性ポリマーは、上記の特定の側鎖を有するので、側鎖を有しないエラストマーを硫黄加硫して得られる硬化物より機械的強度の高い熱可塑性ポリマーの架橋物を得ることができる。特に、引張強度、破断強度、破断伸びが高い。これはイソプレン等のジエン部分の含有量の多いエラストマーを主鎖とする場合に比べると向上が顕著であり、従来予想されていなかった。すなわち本発明の第二の態様は、ジエン部分が5mol%以下のエラストマーの側鎖に、カルボニル含有基と含窒素複素環含有基とを主鎖部分100mol%に対して、側鎖

部分を 0.1～50mol% の割合で導入して、破断強度、破断伸びを高め、ジエン部分が 5mol% 以下のエラストマーに熱可逆な可塑性を付与する方法を提供する。

ジエン部分が 5mol% 以下のエラストマーの代表例として以下にエチレンープロピレン共重合体 (EPM)、エチレンーブテン共重合体 (EBM) またはエチレンープロピレンージエン共重合体 (EPDM) を主鎖とする場合、あるいは、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴムを主鎖とする場合を挙げて説明するが、本発明の第二の態様のエラストマーは、これらの主鎖に限定されるものではない。例えば、これら以外に、アクリルゴム、多硫化ゴム、シリコンゴム、ウレタンゴムが挙げられる。

以下に本発明の第二の態様の例示として第三、第四の態様を説明する。本発明の第二の態様の具体的説明は、以下の第三、第四の態様で説明することと同様である。

#### 【0024】

本発明の第三の態様にかかる熱可塑性ポリマーは、エチレンープロピレン共重合体 (EPM)、エチレンーブテン共重合体 (EBM) またはエチレンープロピレンージエン共重合体 (EPDM) を主鎖とし、カルボニル含有基と含窒素複素環含有基とを側鎖に有することを特徴とする。

ジエンとしては、一般にジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、1,4-ヘキサジエンなどが用いられる。また、プロピレンの他に 1-ブテンが用いられる場合もある。

EPM または EPDM を主鎖とすると、第一の態様で挙げた他のポリマーを用いる場合と比べて架橋時の引張強度がより高くなる。EPM および EPDM は液状でも固体状でもよく、その分子量は特に限定されないが、固体状である方が高物性であるため好ましい。EPM、EPDM としては、重量平均分子量が 1,000～2,000,000、好ましくは 100,000～1,000,000 程度であることが好ましい。

#### 【0025】

本発明の第三の態様にかかる熱可塑性ポリマーは、上記 EPM、EBM、また

はEPDMにより構成される主鎖に、カルボニル含有基と含窒素複素環含有基とを側鎖に導入したものである。すなわち本発明の第三の態様は、EPM、EBMまたはEPDMにより構成されるポリマーの側鎖に、カルボニル含有基と含窒素複素環含有基とを主鎖部分100mol%に対して、側鎖部分を0.1～50mol%の割合で導入して、破断強度、破断伸びを高め、EPM、EBMまたはEPDMに熱可逆な可塑性を付与する方法を提供する。

第三の態様にかかるカルボニル含有基は、第一の態様で例示されるものと同じものを用いることができ、該カルボニル基を導入しうる化合物、およびこれらの好ましい例についても同様である。

また本発明の第三の態様では、上記主鎖骨格とすることにより、上記含窒素複素環含有基に含まれる含窒素複素環は、5員環状に限らなくても、得られる熱可塑性ポリマーの架橋時の強度は十分に高く、3～8の多員環や縮合環などを広く用いることができる。

#### 【0026】

第三の態様で用いられる含窒素複素環は、5員環のみではなく複素環内に窒素原子を含むものであれば特に限定されず、複素環内に、硫黄原子、酸素原子、リン原子などの窒素原子以外の他のヘテロ原子を含んでいてもよい。たとえば、第一の態様で例示した含窒素5員環状複素環や、含窒素6員環状複素環、ピロロリン、ピロリドン、オキシインドール（2-オキシインドール）、インドキシル（3-オキシインドール）、ジオキシインドール、イサチン、インドリル、フタルイミジン、 $\beta$ -イソインジゴ、モノポルフィリン、ジポルフィリン、トリポルフィリン、アザポルフィリン、フタロシアニン、ヘモグロビン、ウロポルフィリン、クロロフィル、フィロエリトリン、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、テトラゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾピラゾール、ベンゾトリアゾール、イミダゾリン、イミダゾロン、イミダゾリドン、ヒダントイン、ピラゾリン、ピラゾロン、ピラゾリドン、インダゾール、ピリドインドール、プリン、シンノリン、ピロール、ピロリン、インドール、インドリン、オキシルインドール、カルバゾール、フェノチアジン、インドレニン、イソインドール、オキサゾール類、チアゾール類、イソオキサゾール類、イソチアゾール、オキサジアゾール、チ

アジアゾール、オキサトリアゾール、チアトリアゾール、フェナントロリン、オキサジン、ベンゾオキサジン、フタラジン、プテリジン、ピラジン、フェナジン、テトラジン、ベンゾオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、アントラニル、ベンゾチアゾール、ベンゾフラザン、ピリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フェナントリジン、アントラゾリン、ナフチリジン、チアジン、ピリダジン、ピリミジン、キナゾリン、キノキサリン、トリアジン、ヒスチジン、トリアゾリジン、メラミン、アデニン、グアニン、チミン、シトシン等が挙げられる。含窒素複素環は、他のヘテロ原子を環中に含んでいてもよい。また、上記複素環は置換基を有していてもよく、置換基としては、メチル基、エチル基、(イソ)プロピル基、ヘキシル基などのアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、(イソ)プロポキシ基などのアルコキシ基、フッ素、ヨウ素、塩素などのハロゲン原子からなる基、シアノ基、アミノ基、芳香族炭化水素基、エステル基、エーテル基、アシル基、チオエーテル基などが挙げられ、これらの組合せであってもよい。これらの置換位置は特に限定されず、また置換基数も限定されない。また、上記複素環は、芳香族性を有していても、有していなくてもよいが、第一の態様と同様に芳香族性を有しているほうが好ましい。含窒素5員環状複素環を用いると、強固な水素結合を発現する利点がある。

また本発明の第三の態様にかかる含窒素複素環含有基は、上記複素環が主鎖と直接結合していてもよいが、上記複素環と主鎖を構成するEPM、EBMまたはEPDMとの間に結合基を有しているのが好ましい。結合基としては、第一の態様で例示したものが好ましく、アミド基、メチレン基、エチレン基、エステル基などが挙げられ、これらのうちでもアミド基が相補的な水素結合を形成するため特に好ましい。なお、第一の態様と同様に、上記複素環と上記結合基との結合位置は特に限定されず、上記複素環と結合基とが結合していてもよく、上記複素環の有する置換基と結合基とが結合していてもよい。

#### 【0027】

上記含窒素複素環含有基は、含窒素複素環と、主鎖を構成するEPM、EBMまたはEPDMと共有結合しうる基とを含む、含窒素複素環化合物により導入される。

主鎖を構成するエラストマー性ポリマーと共有結合しうる基としては、たとえばアミノ基、水酸基、カルボキシル基、チオール基またはスルフィド基などが挙げられる。

上記含窒素複素環は上記例示した含窒素 5 員環状複素環であることが、得られる熱可塑性ポリマーの架橋時の引張強度が特に高いため好ましい。

含窒素 5 員環状複素環の 3、4 位で結合すると、2 位で結合するものが分子内で水素結合するのに対して、分子間で水素結合するので硬化物の機械的特性が高く好ましい。3 位が特に好ましい。また、複素環中の窒素原子の数は 2 以上が好ましく、3 が特に好ましい。特に、主鎖との介在基がアミド基で窒素の数が 3 である含窒素 5 員環状複素環の 3、4 位で結合するのが好ましい。

#### 【0028】

また本発明の第三の態様にかかる熱可塑性ポリマーは、カルボニル含有基と含窒素複素環含有基とを、それぞれ独立の側鎖として主鎖に結合していてもよく、また同一側鎖内に分岐状に有してもよい。第三の態様においても、同一側鎖内に有していることが容易に合成できるため好ましく、特に、第一の態様で示したように、上記式 (1)、(2)、(3) に示す構造を有していることが好ましい。ここで、R は含窒素複素環を表し、上記で例示した含窒素複素環が好ましく挙げられ、これらのうちでも、5 員環状の含窒素複素環であると、強度特性に特に優れているためより好ましい。結合部位は  $\alpha$  位または  $\beta$  位が好ましい。

#### 【0029】

かかる構成を有する本発明の第三の態様の熱可塑性ポリマーにおいて、カルボニル含有基と、含窒素複素環含有基とからなる側鎖部分 (moiety) は、EPM または EPDM からなる主鎖部分 100 mol% に対し、0.1 ~ 50 mol%、好ましくは 1 ~ 20 mol% の割合で有している。この範囲内であれば、分子間あるいは分子内でこれらの側鎖による相互作用のバランスに優れ、架橋構造が非常に安定であるとともに、ゴム弾性を有する熱可塑性エラストマーが得られる。

この熱可塑性ポリマーは、120℃以上に加熱することにより架橋構造が崩壊し、流動性が付与される。主鎖部分 100 mol% に対する側鎖部分の割合が、0.1 重量部未満では架橋時の引張強度が充分でなく、50 mol% を超えると

ゴム弾性が失われるため好ましくない。

上記カルボニル含有基と、含窒素複素環含有基との割合は、特に限定されないが、2 : 1 であると相補的水素結合の観点から好ましい。

また、本発明の第三の態様にかかる熱可塑性ポリマーにおいても、所望のゴム弾性を得るために、ガラス転移点 ( $T_g$ ) は 25℃ 以下であることが好ましい。

#### 【0030】

本発明の第三の態様にかかる熱可塑性ポリマーの製造方法は特に限定はなく、第一の態様で示した方法と同様にして合成することができる。

すなわち、カルボニル含有基と含窒素複素環含有基とを同一側鎖に有するものは、たとえばカルボニル含有基で変成された EPM、EBM または EPDM を、含窒素複素環含有基を導入しうる化合物と反応させることにより得られる。ここで、カルボニル含有基で変成された EPM、EBM または EPDM は、第一の態様と同様にメルカプト酢酸を含むトルエン溶液と反応させることにより得られる。

また、変性 EPM、EBM または EPDM としては、市販品を利用することもでき、たとえば、三井化学社製のタフマー MP0610、MP0620 などが挙げられる。

また、予めカルボニル含有基と含窒素複素環含有基とを導入しうる化合物同士を結合させた後に EPM、EBM または EPDM と結合させることもできる。

また、カルボニル含有基と含窒素複素環含有基とを、それぞれ独立して側鎖に有する熱可塑性ポリマーを合成する場合にも、第一の態様と同様にして製造することができる。

#### 【0031】

本発明の第三の態様においても、EPM、EBM または EPDM の同一側鎖内にカルボニル含有基と含窒素複素環含有基とが結合していることが好ましく、特に環状酸無水物を側鎖に有する EPM または EPDM と、含窒素複素環化合物とを、含窒素複素環化合物が環状酸無水物基と化学結合しうる温度にて反応させることにより結合させることが好ましい。含窒素複素環化合物が環状酸無水物基と化学結合しうる温度は、通常室温から 150℃ 程度であり、反応時間は通常 3 ～

5 時間程度である。

【 0 0 3 2 】

次に、本発明の第四の態様について説明する。

本発明の第四の態様にかかる熱可塑性ポリマーは、ブチルゴムまたはハロゲン化ブチルゴムを主鎖とし、カルボニル含有基と含窒素複素環含有基とを側鎖に有し、主鎖部分 1 0 0 m o l % に対して、側鎖部分を 0 . 1 ~ 5 0 m o l % の割合で有する熱可塑性ポリマーである。

ブチルゴムは、イソブチレンと少量のイソプレンとの共重合体であり、ハロゲン化ブチルゴムは、ブチルゴムのイソプレン部分をハロゲン化したものであり、塩素化ブチルゴムと臭素化ブチルゴムとが市販されている。また特殊なブチルゴムとして部分架橋されたブチルゴム、液状のブチルゴム、星型分岐の高分子量体を含むブチルゴム等があり、本発明の第三の態様に用いるブチルゴムまたはハロゲン化ブチルゴムはいずれのブチルゴムを用いることもできる。ブチルゴムまたはハロゲン化ブチルゴムは液状でも固体状でもよく、その分子量は特に限定されないが、固体状である方が高物性であるため好ましい。重量平均分子量が 1 , 0 0 0 ~ 2 , 0 0 0 , 0 0 0 、好ましくは 1 0 0 , 0 0 0 ~ 1 , 0 0 0 , 0 0 0 程度であることが好ましい。

【 0 0 3 3 】

第四の態様で用いられるカルボニル含有基と、含窒素複素環は、すでに第二の態様で説明したものと同様である。

また、第三の態様と同様に、側鎖の構造は、第一、第二の態様で示した式 ( 1 ) 、 ( 2 ) 、 ( 3 ) に示す構造を有していることが好ましい。

さらに、含窒素複素環は特に 5 員環状複素環であることが、得られる熱可塑性ポリマーの架橋時の引張強度が特に高いため好ましい。また、含窒素 5 員環状複素環の 3 、 4 位で結合すると、2 位で結合するものが分子内で水素結合するのに対して、分子間で水素結合するので硬化物の機械的特性が高く好ましい。3 位が特に好ましい。また、複素環中の窒素原子の数は 2 以上が好ましく、3 が特に好ましい。特には、主鎖との介在基がアミド基で窒素の数が 3 である含窒素 5 員環状複素環の 3 、 4 位で結合するのが好ましい。

## 【 0 0 3 4 】

本発明の第四の態様の熱可塑性ポリマーにおいて、カルボニル含有基と、含窒素複素環含有基とからなる側鎖部分 (moiety) は、ブチルゴムまたはハロゲン化ブチルゴムからなる主鎖部分 1 0 0 m o l % に対し、0. 1 ~ 5 0 m o l %、好ましくは 1 ~ 2 0 m o l % の割合で有する。この範囲内であれば、分子間あるいは分子内でこれらの側鎖による相互作用のバランスに優れ、架橋構造が非常に安定であるとともに、本発明に用いられる側鎖を有しない加硫したブチルゴムまたはハロゲン化ブチルゴムより高い破断強度、破断伸びを示す熱可塑性ポリマーが得られる。

すなわち本発明の第四の態様は、ブチルゴムまたはハロゲン化ブチルゴムの側鎖に、カルボニル含有基と含窒素複素環含有基とを主鎖部分 1 0 0 m o l % に対して、側鎖部分を 0. 1 ~ 5 0 m o l % の割合で導入して、破断強度、破断伸びを高め、ブチルゴムまたはハロゲン化ブチルゴムに熱可逆な可塑性を付与する方法を提供する。

この熱可塑性ポリマーは、1 2 0 ℃ 以上に加熱することにより架橋構造が崩壊し、流動性が付与される。主鎖部分 1 0 0 m o l % に対する側鎖部分の割合が、0. 1 m o l % 未満では架橋時の強度が充分でなく、5 0 m o l % を超えるとゴム弾性が失われるため好ましくない。

上記カルボニル含有基と、含窒素複素環含有基との割合は、特に限定されないが、2 : 1 であると相補的水素結合の観点から好ましい。

また、本発明の第三の態様にかかる熱可塑性ポリマーにおいても、所望のゴム弾性を得るために、ガラス転移点 (T g) は 2 5 ℃ 以下であることが好ましい。

## 【 0 0 3 5 】

本発明の第四の態様にかかる熱可塑性ポリマーの製造方法は特に限定はなく、第二の態様で示した方法と同様にして合成することができる。

すなわち、カルボニル含有基と含窒素複素環含有基とを同一側鎖に有するものは、たとえばカルボニル含有基で変成されたブチルゴムまたはハロゲン化ブチルゴムを、含窒素複素環含有基を導入しうる化合物と反応させることにより得られる。また、その他の製造方法も第二、第三の態様で説明したことと同様に用いる



ことができる。

【 0 0 3 6 】

以上のようにして得られる第一、第二、第三、第四の態様にかかる熱可塑性ポリマーは、側鎖にカルボニル基と含窒素複素環含有基とを含むことにより、一度架橋させると、再成形できなかつた主鎖成分であるエラストマー性ポリマーにリサイクル性を付与することができる。これらの基は、分子間あるいは分子内で相互作用することができ、この分子間相互作用により三次元の架橋構造を形成することができる。120℃以下では、その架橋構造は極めて安定に保持され、またゴム弾性を有している。ところが、120℃以上に昇温すると、架橋構造が解離し、流動性を示すようになる。これは、分子運動が活発なため、水素結合部位が崩壊し架橋構造を保持できなくなるためであると考えられる。

このように本発明の熱可塑性ポリマーは熱可塑性を有しており、架橋時の引張強度は、含窒素複素環含有基が5員環状であると特に高い。また含窒素複素環含有基が5員環状でなくても、主鎖としてEPM、EBMまたはEPDMを用いる場合には、同様に高い引張強度を有する熱可塑性ポリマーが得られ、主鎖にブチルゴムまたはハロゲン化ブチルゴムを用いる場合には、破断強度、破断伸びが、特定の側鎖を有しないブチルゴムまたはハロゲン化ブチルゴムの加硫物より高い。

以上のように、本発明の第一、第二、第三、第四の態様にかかる熱可塑性ポリマーは、架橋構造が非常に安定であるとともに、ゴム弾性を有している。上記熱可塑性ポリマーは、120℃以上に昇温することにより軟化した後も、成形性や引張物性などの物性は低下せず、再成形後の強度も保持されるため、リサイクル性に非常に優れている。

【 0 0 3 7 】

このような特性を有する本発明の第一、第二、第三、第四の態様にかかる熱可塑性ポリマーは、たとえばゴム弾性を活用して種々の加硫ゴム用途に使用することができる。またホットメルト接着剤に含ませると、耐熱性およびリサイクル性を向上させることができる。特に自動車周り、たとえば、タイヤのトレッド、カーカス；外装のラジエータグリル、サイドモール、ガーニッシュ（ピラー、リア

、カウルトップ)、エアロパーツ(エアダム、スポイラー)、ホイールカバー、ウェザーストリップ、カウベルトグリル、エアアウトレット・ルーバー、エアクリーブ、フードバルジ、換気口部品、防触対策部品(オーバーフェンダー、サイドシールパネル、モール(ウインドー、フード、ドアベルト)、マーク類;ドア、ライト、ワイパーのウェザーストリップ、グラスラン、グラスランチャンネル等の内装窓枠用部品;エアダクトホース、ラジエターホース、ブレーキホース;クランクシャフトシール、バルブステムシール、ヘッドカバーガasket、A/Tオイルクーラーホース、ミッションオイルシール、P/Sホース、P/Sオイルシール等の潤滑油系部品;燃料ホース、エミッションコントロールホース、インレットフィルターホース、タイヤフラム類等の燃料系部品;エンジンマウント、インタンクポンプマウント等の防振用部品;CVJブーツ、ラック&ピニオンブーツ等のブーツ類;A/Cホース、A/Cシール等のエアコンデショニング用部品;タイミングベルト、補機用ベルト等のベルト部品;ウインドシールドシーラー、ビニルプラスチックゾルシーラー、嫌気性シーラー、ボディシーラー、スポットウェルドシーラー等のシーラー類;等に好適に用いることができる。

またゴムの改質剤として、たとえば流れ防止剤として、室温でゴールドフローを起こす樹脂あるいはゴムに含ませると、押出し時の流れやゴールドフローを防止することができる。

#### 【0038】

また本発明の熱可塑性ポリマーは、カーボンブラックと混合して組成物として用いることもできる。

カーボンブラックは、用途に応じて適宜選択される。一般に、カーボンブラックは粒子径に基づいて、ハードカーボンとソフトカーボンとに分類される。ソフトカーボンはゴムに対する補強性が低く、ハードカーボンはゴムに対する補強性が強い。本発明では、特に、補強性の強いハードカーボンを用いるのが好ましく、熱可塑性ポリマー100重量部に対して、10~70重量部、好ましくは20~60重量部、より好ましくは30~50重量部含んでいるのがよい。

#### 【0039】

また本発明の目的を損わない範囲で、シリカ等の他の補強剤、老化防止剤、酸

化防止剤、顔料などを添加することもできる。

他の補強剤としては、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、沈降シリカ、粉碎シリカ、溶融シリカ、けいそう土、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化バリウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、ろう石クレー、カオリンクレー、焼成クレーなどが挙げられ、熱可塑性ポリマー 1 0 0 重量部に対して、2 0 ～ 8 0 重量部、より好ましくは 3 0 ～ 6 0 重量部添加するのがよい。

老化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系、脂肪族および芳香族のヒンダードアミン系等の化合物が挙げられ、熱可塑性ポリマー 1 0 0 重量部に対して、0. 1 ～ 1 0 重量部、より好ましくは 1 ～ 5 重量部添加するのがよい。

酸化防止剤としては、例えば、ブチルヒドロキシトルエン(BHT)、ブチルヒドロキシアニソール(BHA) 等が挙げられ、熱可塑性ポリマー 1 0 0 重量部に対して、0. 1 ～ 1 0 重量部、より好ましくは 1 ～ 5 重量部添加するのがよい。

顔料としては、二酸化チタン、酸化亜鉛、群青、ベンガラ、リトポン、鉛、カドミウム、鉄、コバルト、アルミニウム、塩酸塩、硫酸塩等の無機顔料、アゾ顔料、銅フタロシアニン顔料等の有機顔料などが挙げられ、熱可塑性ポリマー 1 0 0 重量部に対して、0. 1 ～ 1 0 重量部、より好ましくは 1 ～ 5 重量部添加するのがよい。

#### 【 0 0 4 0 】

本発明の熱可塑性ポリマーは自己架橋することができるが、本発明の目的を損わない範囲で加硫剤、加硫助剤、加硫促進剤などを併用することもできる。

加硫剤としては、粉末イオウ、沈降性イオウ、高分散性イオウ、表面処理イオウ、不溶性イオウ、ジモルフオリンジサルファイド、アルキルフェノールジサルファイドなどのイオウ系加硫剤や、亜鉛華、酸化マグネシウム、リサージ、p-キノンジオキシム、p-ジベンゾイルキノンジオキシム、テトラクロロ-p-ベンゾキノン、ポリ-p-ジニトロソベンゼン、メチリンジアニリンなどが挙げられる。

加硫助剤としては、アセチル酸、プロピオン酸、ブタン酸、ステアリン酸、アクリル酸、マレイン酸等の脂肪酸；アセチル酸亜鉛、プロピオン酸亜鉛、ブタン

酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、アクリル酸亜鉛、マレイン酸亜鉛等の脂肪酸亜鉛などが挙げられる。

加硫促進剤としては、テトラメチルチウラムジスルフィド (TMTD)、テトラエチルチウラムジスルフィド (TETD) 等のチウラム系；ヘキサメチレンテトラミン等のアルデヒド・アンモニア系；ジフェニルグアニジン等のグアニジン系；ジベンゾチアジルジサルファイド (DM) 等のチアゾール系；シクロヘキシルベンゾチアジルスルフェンアמיד等のスルフェンアミド系；等が挙げられる。さらにアルキルフェノール樹脂やそのハロゲン化物等を用いることもできる。

#### 【0041】

本発明の熱可塑性ポリマーを含む組成物は、カーボンブラック等を含むことにより、引張強度、引裂き強度、曲げ強度がさらに向上し、特にタイヤ、ホース、ベルト、シート、防振ゴム、ローラー、ライニング、ゴム引布、シール材、手袋、防眩材などの用途に好適に使用できる。

#### 【0042】

##### 【実施例】

次に、実施例を示し、本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

##### <第一の態様にかかる熱可塑性ポリマーの合成>

市販の無水マレイン酸変性イソプレンゴム (変性率 2.7 mol %, LIR-410A、クラレ社製) 12.73 g (6.55 mmol) に、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール 0.551 g (6.55 mmol) を加え、150℃で 4 時間加熱攪拌した。

#### 【0043】

均一溶液になったことを確認した後、一晩放置することによりゲル状の反応物を得た。反応物は NMR、IR により、下記構造の熱可塑性ポリマー 1 であることを確認した。

以下、対応する含窒素複素環含有化合物を、同じ割合で用いて、熱可塑性ポリマー 2～8 を合成した。

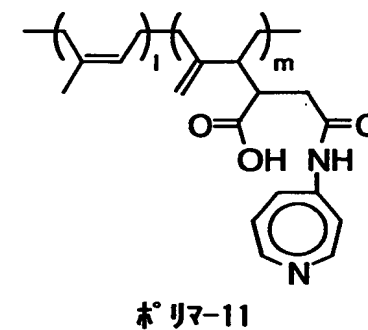
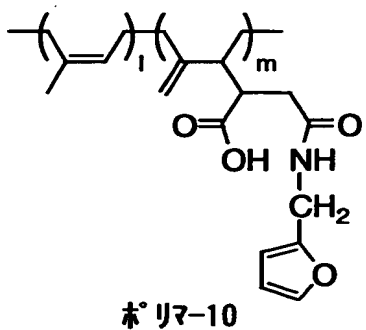
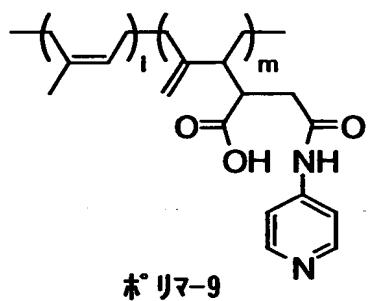
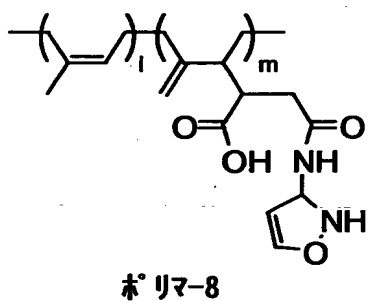
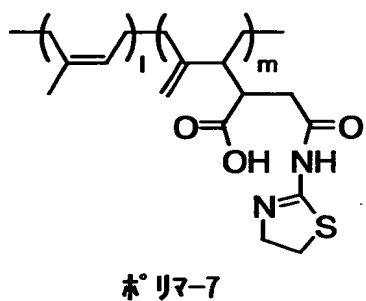
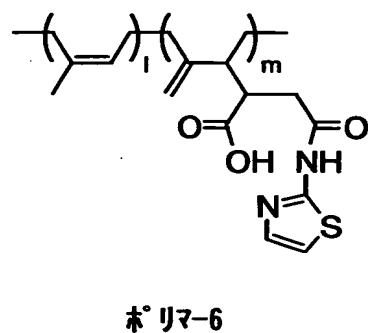
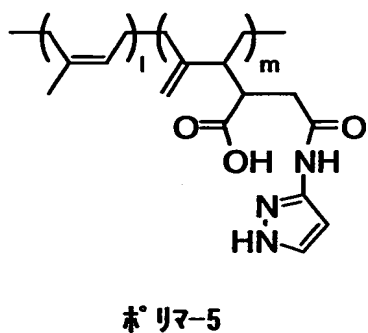
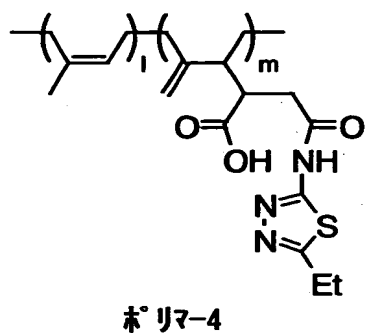
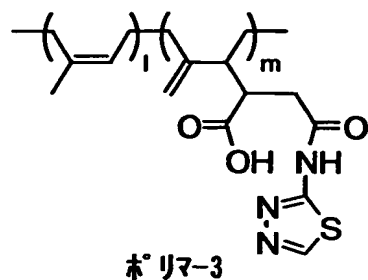
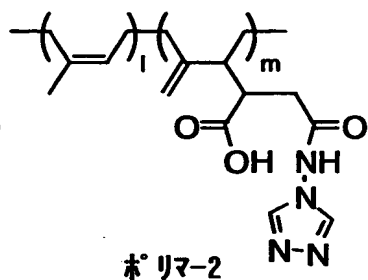
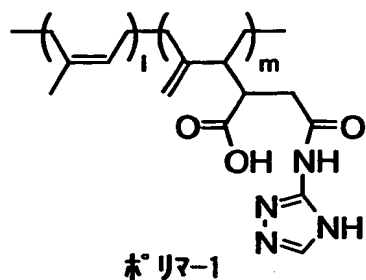
また、比較化合物として、上記無水マレイン酸変性イソプレンゴムと 4-アミ

ノピリジンとを同じ割合で反応させて、熱可塑性ポリマー 9 を得た。さらに、比較化合物として、上記無水マレイン酸変性イソプレンゴムと、フランとを同じ割合で反応させて、熱可塑性ポリマー 1 0 を得た。

得られた熱可塑性ポリマー 1 ～ 1 0 の模式的な構造は、下記に示すとおりである。

【 0 0 4 4 】

【化 6】



ここで、 $1 : m \doteq 358 : 10$ である。

【 0 0 4 5 】

## 实施例 1 ~ 8

得られた熱可塑性ポリマー 1～8 について、JIS A 硬度を測定し、120

℃加熱時の状態を観察した。結果を第 1 表に示す。

【 0 0 4 6 】

比較例 1

得られた熱可塑性ポリマー 9 について、実施例と同様にして J I S A 硬度および 1 2 0 ℃加熱時の状態を観察した。

比較例 2

得られた熱可塑性ポリマー 1 0 について、実施例と同様にして J I S A 硬度および 1 2 0 ℃加熱時の状態を観察した。

【 0 0 4 7 】

【表 1】

第 1 表

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2	比較例 3
熱可塑性ポリマー	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
JIS A 硬度	54	52	45	47	50	47	45	52	34	液状	12
120℃加熱時の状態	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状



## 【0048】

第1表からわかるように、本発明の5員環状の含窒素複素環含有基を有する実施例の化合物は、6員環のピリジル基を有する場合、または窒素を有しないフラン環の場合、7員環の場合と比べて、JIS A硬度が著しく高いことがわかる。また、含窒素複素環の2位で結合しているポリマー3, 4, 6, 7より他の3, 4位で結合しているポリマーの効果が高い。

## 【0049】

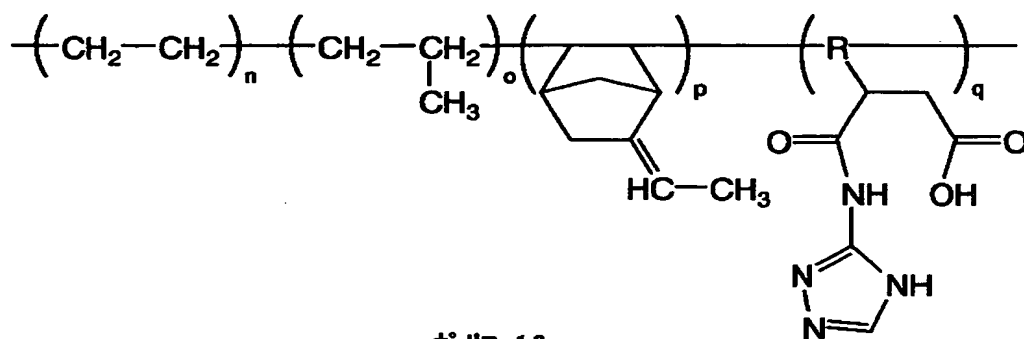
## ＜第三の態様にかかる熱可塑性ポリマーの合成＞

120℃に加熱した加圧ニーダーに無水マレイン酸変性EPDM（変性率0.8mol%、無水マレイン酸導入量6.63g、DSM社試作品）301.2g（0.0676mol：酸無水物の量）を加え、短時間の素練りの後、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール5.68g（0.0676mol）を加え、20分間混合を行った。

IR分析を行うことにより、トリアゾール環の導入されたポリマー12であることを確認した。

## 【0050】

## 【化7】



ポリマ-12

（ここで、 $n + o + p : q \approx 99.2 : 0.8$

R = 炭素数1～12の炭化水素基）

## 【0051】

同様に、本発明の第三の態様にかかる熱可塑性ポリマー13を合成した。

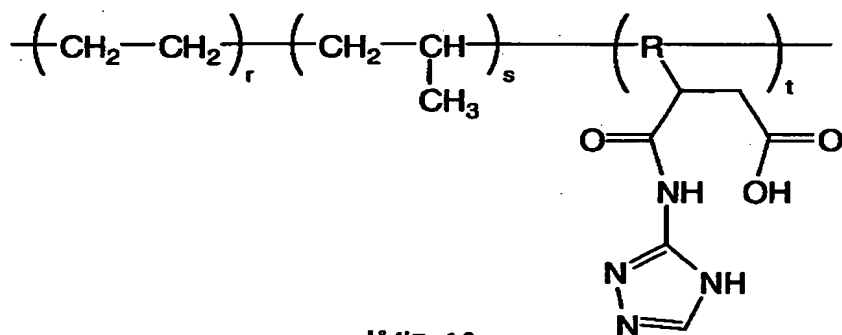
150℃に加熱した加圧ニーダーに無水マレイン酸変性EPM（変性率0.2

m o l %、無水マレイン酸導入量 1.50 g、タフマー M0610、三井化学社製、) 300.0 g (0.0153 mol : 酸無水物の量) を加え、短時間の素練りの後、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール 1.29 g (0.0153 mol) を加え、20 分間混合を行った。

I R 分析を行うことにより、トリアゾール環の導入されたポリマー 13 であることを確認した。

【0052】

【化 8】



ポリマ-13

(ここで、 $r + s : t \doteq 99.8 : 0.2$ )

R = 炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基)

【0053】

#### 実施例 9

得られた熱可塑性ポリマー 12 について、上記と同様にして平板サンプルを作製し、試験を行い結果を第 2 表に示した。

なお、実施例、比較例の評価試験は以下の条件で行った。

【0054】

#### 1. 引張試験

150℃に25分間熱プレスし、2mm厚さのシートを作製した。シートから3号ダンベル状の試験片を打ち抜き、JIS K 6251に準拠して、引張速度500mm/分にて引張試験を行った。50%モジュラス ( $M_{50}$ )、100%モジュラス ( $M_{100}$ )、200%モジュラス ( $M_{200}$ )、300%モジュラス ( $M_{300}$ )、400%モジュラス ( $M_{400}$ )、破断強度 ( $T_B$ )、破断伸び ( $E_B$ )

）、破断エネルギー（ENG）を室温にて測定した。

## 2. 繰り返し成形試験

直径 2. 8 mm、高さ 1. 2 mm の円筒形状のモールドにて 1 6 0 ℃、2 0 分でプレス成形した後、サンプルを細かく切断して再度プレス成形し、継ぎ目のない一体化したサンプルが作製できるかどうかで評価した。また 5 回繰り返し成形後にも同様にサンプルを作製して上記引張試験を行い、初期の値と比較した。

## 3. 硬度試験

1 5 0 ℃にて 5 分間熱プレスし 2 mm 厚さのシートを作製後、シートを重ね合わせて 1 5 0 ℃×3 0 分熱プレスし、リュブケサンプルを作製した。

J I S A 型硬度計を使用して、硬度を室温で測定した。J I S K 6 2 5 3 に準ずる。

## 4. 高温引張試験

1 5 0 ℃にて 5 分間熱プレスし、2 mm 厚さのシートを作製した。

作製したシートを、ダンベル 3 号で打ち抜き、引張速度 5 0 0 mm / 分にて引張試験を行った。破断強度（TB）・破断伸び（EB）を 1 0 0 ℃恒温槽内にて測定した。J I S K 6 2 5 1 に準ずる。

## 5. 圧縮永久歪み（C - S e t）

1 5 0 ℃にて 5 分間熱プレスし 2 mm 厚さのシートを作製後、シートを重ね合わせて 1 5 0 ℃×3 0 分熱プレスし、リュブケサンプルを作製した。

リュブケサンプルを、専用治具で 2 5 % 圧縮し、7 0 ℃×2 2 H 放置した後の圧縮永久歪みを測定した。J I S K 6 2 6 2 に準ずる。

## 6. 流出開始温度

高化式フローテスターを使用し、昇温法にて流出開始温度を測定した。ダイの直径は 1 mm、長さは 1 0 mm であった。サンプル量は 2 g とし、荷重は 1 0 0 k g f、昇温速度は 5 ℃ / 分とした。

## 7. メルトフローレート（M. F. R）

メルトインデクサーにより測定した。ダイ直径は 2. 0 9 5 mm、ダイ長さは 8 mm とした。

測定温度は 2 3 0 ℃、サンプル量は 5 g、余熱時間は 6 分、荷重は 1 0 k g f

の条件にて行った。

【 0 0 5 5 】

#### 実施例 1 0

熱可塑性ポリマー 1 2 ( 1 0 0 重量部 ) に、カーボンブラック ( N 3 3 0 、東海カーボン社製 ) 5 0 重量部を加え、バンバリーミキサーにより、1 6 0 ℃にて、十分に均一になるまで混練した。得られた組成物について、実施例 9 と同様にして引張強度、および繰り返し成形性を評価した。

【 0 0 5 6 】

#### 実施例 1 1

熱可塑性ポリマー 1 2 に代えて、熱可塑性ポリマー 1 3 を用いたことを除いては、実施例 9 と同様にして引張強度、および繰り返し成形性を評価した。

【 0 0 5 7 】

#### 比較例 3

熱可塑性ポリマー 1 2 に代えて、EPDM ( K E L T A N 3 1 2 、 D S M 社製 ) を未変性で用い、第 2 表に示す量比で、亜鉛華 3 号 ( 正同化学社製 ) 、ステアリン酸 ( ビーズステアリン酸、日本油脂社製 ) 、イオウ ( 粉末イオウ、軽井沢精錬所製 ) 、促進剤としてノクセラー T S ( テトラメチルチウラムモノスルフィド ) 、ノクセラー M ( 2 -メルカプトベンゾチアゾール、以上、大内新興化学社製 ) を混合し、バンバリーミキサーで混練して、均一な組成物を得た。得られた組成物について、実施例 9 と同様にして引張強度、および繰り返し成形性を評価した。

【 0 0 5 8 】

#### 比較例 4

カーボンブラック 5 0 重量部を加えたことを除いては、比較例 3 と同様にして組成物を得、引張強度を測定した。結果を合わせて第 2 表に示す。なお、第 2 表、第 3 表中、「～回以上」とは、～回成形を繰り返しても物性変化がなかったことを表し、さらに再成形を繰り返すことも可能である。また「×」は、再成形できなかったことを表す。

【 0 0 5 9 】

【表 2】

第 2 表

(重量部)

	実施例 9	実施例 10	実施例 11	比較例 3	比較例 4
熱可塑性ポリマー 12 EPDM 熱可塑性ポリマー 13 カーボンブラック 亜鉛華 ステアリン酸 イオウ 促進剤 TS 促進剤 M	100	100  50	100	100  5 1 1.5 1 0.5	100  50 5 1 1.5 1 0.5
①引張試験 (初期) M <sub>50</sub> (MPa) M <sub>100</sub> (MPa) M <sub>200</sub> (MPa) M <sub>300</sub> (MPa) M <sub>400</sub> (MPa) T <sub>B</sub> (MPa) E <sub>B</sub> (%) ENG (MPa)	0.6 0.9 1.2 1.6 2.1 2.9 594 9	2.8 5.0 11.5 17.2 — 19.6 340 30	0.5 0.8 1.0 1.5 2.0 3.0 610 8	0.7 1.0 1.5 — — 2.1 283 3	3.1 5.6 12.3 18.9 — 20.7 320 32
②繰り返し成形試験	6回以上	6回以上	6回以上	×	×
③引張試験 (再成形後) M <sub>50</sub> (MPa) M <sub>100</sub> (MPa) M <sub>200</sub> (MPa) M <sub>300</sub> (MPa) M <sub>400</sub> (MPa) T <sub>B</sub> (MPa) E <sub>B</sub> (%) ENG (MPa)	0.7 1.0 1.3 1.7 2.0 3.0 590 9	2.9 5.2 11.7 16.8 — 20.1 345 31	0.5 0.9 1.1 1.6 2.1 2.9 600 8	— — — — — — — —	— — — — — — — —

【0060】

実施例 12～17 および比較例 5～10

実施例 8～11 と同様に第 3 表に示す構成で 130℃～200℃でニーダーで 30 分程度混合し、実施例 12～17 の熱可塑性ポリマーを合成し、実施例 8～11 と同様に第 3 表に示す試験を行った。結果を第 3 表に示す。なお、第 3 表の

構成は以下のとおりであった。実施例は比較例（元のポリマー）よりもすべての強度が上昇し、また熱時での成形性を確保している。

三井化学タフマー種

MH7020：エチレン／ブテン系、密度0.872、無水マレイン酸導入率は不明だが低い

MH5020：エチレン／ブテン系、密度0.866、無水マレイン酸導入率は不明だが低い

TX-1032：エチレン／ブテン系、密度0.874、無水マレイン酸導入率は不明だが高い

TX-1024：エチレン／プロピレン系、密度0.870、無水マレイン酸導入率は不明だが低い

TX-1023：エチレン／プロピレン系、密度0.870、無水マレイン酸導入率は不明だが高い

TX-1031：エチレン／プロピレン系、密度0.874、無水マレイン酸導入率は不明だが高い

【0061】

【表3】

第 3 表

	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17
MH7020	100						100					
MH5020		100										
TX-1032			100						100			
TX-1024				100								
TX-1023					100							
TX-1031						100						
アミノトリアゾール												
硬度												
M100 (MPa)	65.4	47.8	53.0	65.4	73.8	55.0	0.86	0.86	1.29	0.86	1.50	1.29
M300 (MPa)	2.12	1.66	2.26	1.79	1.97	1.85	69.4	60.0	53.0	74.4	74.4	69.4
TB (MPa)	2.82	2.98	2.87	2.14	2.54	2.06	2.29	1.89	2.72	1.83	2.18	2.07
EB (%)	6.32	3.92	6.93	5.07	7.87	4.22	3.17	2.06	4.3	2.07	3.15	2.81
高温TB (MPa)	983.1	901.0	916.7	951.9	857.4	865.0	8.84	5.74	7.34	4.21	7.53	4.39
高温EB (%)	0.29	0.44	0.40	0.26	0.58	0.38	930.0	996.7	826.7	872.5	802.1	713.3
C-Set (%)	170.0	230.0	90.0	140.0	130.0	160.0	0.52	0.65	0.71	0.32	0.77	0.57
流出開始温度 (°C)	103.7	100.2	102.4	102.4	89.2	105.4	220.0	200.0	130.0	80.0	230.0	140.0
M.F.R. (g/10min)	111.6	127.5	105.2	100.9	133.6	102.5	91.0	82.6	83.7	91.7	76.3	87.6
	13.1	10	6.6	23.4	4.6	23.6	139.8	174.6	180.6	118.9	161.3	154.3
							0.8	0.2	0.1	2.7	0.0	0.5

## 【 0 0 6 2 】

## 〈第四の態様にかかる熱可塑性ポリマーの合成〉

## (実施例 1 8)

80℃に加熱した加圧ニーダーに、臭素化ブチルゴム（プロモブチル×2、Bayer Polysar B.N.V 製）350.0g（6.07mol；ブチルユニット）を入れ、短時間の素練り後、N-（1,3ジメチルブチル）-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン3.5g（1.0phr）、無水マレイン酸35.1g（0.358mol）ならびにキシレン38.0g（0.358mol）を加え、10分間混合した。一旦、この混合物を取り出し、加圧ニーダーを190℃に設定した。取り出した混合物をニーダーに入れて40分間混練した。得られたゴムの一部をトルエンに溶解し、再沈殿操作を行うことにより精製した。精製品を用いて、IR分析ならびに<sup>1</sup>H-NMR分析を行うことにより、酸無水物骨格の導入が確認され、その導入率は2.0mol%であった。

この無水マレイン化ブチルゴム357.7g（0.113mol；酸無水物の量）、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール9.51g（0.113mol）ならびにN-（1,3ジメチルブチル）-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン3.54g（1.0phr）を、温度を100℃に設定した加圧ニーダー中で、20分間混練した。

IR分析を行うことにより、トリアゾール環の導入を確認した。

## (比較例 1 1)

実施例 1 8 で用いた臭素化ブチルゴムを160℃×20分の条件で硫黄加硫し、実施例 1 8 の熱可逆ポリマーと引張特性を比較し第4表に示した。

## 【 0 0 6 3 】



【表 4】

第 4 表

		比較例11*	実施例19
臭素化ブチルゴム <sup>1)</sup>		100	
熱可逆ブチルゴム <sup>2)</sup>			100
ステアリン酸 <sup>3)</sup>		1	
亜鉛華 <sup>4)</sup>		5	
加硫促進剤(DM) <sup>5)</sup>		1.25	
硫黄 <sup>6)</sup>		0.5	
引張特性	M50 (MPa)	0.3	0.3
	M100 (MPa)	0.4	0.5
	M200 (MPa)	0.5	0.9
	M300 (MPa)	0.6	1.1
	M400 (MPa)	0.7	1.4
	T B (MPa)	4.27	9.15
	E B (%)	879.2	>1000
繰返し成形試験		×	3回以上

- 1) ブロモブチル×2、Bayer Polysar B. N. V社  
 2) YRC合成品  
 3) ビーズステアリン酸 桐、日本油脂㈱製  
 4) 亜鉛華3号、正同化学㈱製  
 5) ノクセラーDM;Dibenzothiazyldisulfide、大内新興化学㈱製  
 6) 油処理硫黄、軽井沢精錬所㈱

\*加硫条件 160℃×20分

## 【0064】

第4表に示すように、酸無水物骨格を有するブチルゴムに3-アミノ1, 2, 4-トリアゾールを担持させたポリマーが熱可逆性を示し、さらにそのポリマーは、加硫したブチルゴム以上の機械的強度を示した。特に200%伸び以上のモデュラス、破断強度、破断伸の向上が著しい。

## 【0065】

## 【発明の効果】

以上詳述したように、本発明によれば、リサイクル性を有さないエラストマー性ポリマーに、カルボニル含有基と含窒素5員環状複素環含有基とを側鎖に導入することにより、温度変化により架橋形成と架橋解離とを繰り返し行っても、物性が低下せず優れたリサイクル性を付与することができる。また、常温ではその

架橋構造は極めて安定であり、非常に高い引張強度を有している。

特にエラストマー性ポリマーとして、ジエン部分が 5 m o l % 以下の例えば、E P M、E B M または E P D M、ブチルゴムまたはハロゲン化ブチルゴムを用いれば、その効果が高い。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 通常の熱可塑性樹脂の成形温度で流動性を示すとともに、常温では安定な架橋構造を形成し、ゴム弾性を有しており、温度変化により架橋形成および架橋解離を繰り返し再現しうる熱可塑性ポリマーの提供。

【解決手段】 カルボニル含有基と含窒素 5 員環状複素環含有基とを側鎖に有する熱可塑性ポリマー、あるいはエチレン-プロピレン共重合体（EPM）、エチレン-ブテン共重合体（EBM）またはエチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体（EPDM）、若しくはブチルゴムまたはハロゲン化ブチルゴム含有基を主鎖としカルボニル含有基と含窒素複素環含有基とを側鎖に有する熱可塑性ポリマー。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006714]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都港区新橋5丁目36番11号

氏 名 横浜ゴム株式会社